

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月31日

C 25 C 1/12  
1/207141-4K  
7141-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 電気銅の製造方法

⑯ 特 願 昭62-41406

⑰ 出 願 昭62(1987)2月26日

⑱ 発 明 者 川 澄 良 雄 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 緒 方 俊 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区赤坂1丁目12番32号

㉑ 代 理 人 弁理士 並川 啓志

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電 気 銅 の 製 造 方 法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 含銀溶液を該溶液の主要成分の金属を陰極とし、不溶性電極を陽極として微弱電流で電解処理し、予め選択的に溶液中に含まれる銀を除去することを特徴とする電気銅の製造方法

(2) 電解処理時に該溶液を攪拌及び又は循環することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気銅の製造方法

(3) 電解処理時の両極を含銀溶液の主要成分の金属と同一種の金属とし、周期的に極性を切り換えることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気銅の製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、銀イオンを含む水溶液の脱銀又は銀の回収方法に関する。

(従来の技術及び問題点)

従来、水溶液中の銀の除去又は回収方法として、簡易簡便な方法が提供されない。更に詳しくは、例えば高純度銅を得るためには、その電解液中の好ましい $\Lambda$ gの除去方法が望まれている。

通常の電気銅中には、10ppm前後の銀が含まれている。この銀は、電気銅の溶解時には溶存銀となり、銅イオン還元時には優先的に還元される。従って、通常の電気銅を溶解した銅塩溶液は銀含有量が1ppm以下の金属銅及び又は銅化合物を得るための出発原料となる銅塩水溶液とならない。すなわち、電気銅を溶解して得られる銅塩水溶液中には、銅濃度約50g/lのときで約0.5mg/lの銀が溶存している。この含銀水溶液に適量の塩化物例えば塩酸添加で脱銀処理を行っても銀濃度は0.05mg/l程度であり、これを原料として得られる金属銅及び又は銅化合物中の銀を1ppm以下にすることは困難である。近年技術の高度化に伴い、それらに利用される基幹素材である銅についても高純度化の要請が強まっており、不純物と

しての銀品位の低下も強く望まれている。

#### (発明の構成)

上記問題を解決するため、種々検討した結果、含銀溶液を該溶液の主要成分の金属を陰極とし、不溶性電極を陽極として微弱電流で電解処理し、予め選択的に溶液中に含まれる銀を除去することを特徴とする電気銅の製造方法を見出した。

また、両電極を含銀水溶液の主要成分の金属と同一種の金属とし、周期的に極性を切り換えることによって、電極の実質的な消耗なしで脱銀できることを見出した。

更に、上記のいずれの方法においても、電解処理時の液の攪拌及び又は循環によって脱銀効率は大巾に向上することを見出した。

#### (発明の具体的説明)

以下本発明について、具体的に説明する。

本発明の対象とする液は、銀を含有する液である。例えば、メッキ液、写真の現像液、銅の電解液、Znの電解液等である。従って、硫酸溶液、硝酸溶液等の液中の銀の除去方法である。

- 3 -

の攪拌及び又は循環を行うことによって脱銀はより効率的になる。

明記するまでもなく、通電電気量の増加と共に脱銀量は増加するが、効率的な脱銀すなわち、より少ない電気量でより多くの銀を除去するためには陰極の面積、攪拌及び又は循環量、通電時間、電流濃度等を大きくすることが望ましい。しかしコスト面から自ずと限度があり、ケースバイケースで定められる。例えば、銀濃度0.12mg/lの含銀硫酸銅水溶液を銀濃度0.002mg/lまで脱銀する場合について詳述すると、好ましい条件として陰極電流密度0.05~0.15A/dm<sup>2</sup>、液循環流速0.1~2.0m/sec、電流濃度0.01~0.10A/l処理時間2~5Hrがあげられる。

このように脱銀された銅溶液を電解することにより、銀の少ない電気銅が回収できる。

通常の電気銅であればAgは10ppm前後であるが、本発明により得られる電気銅は、銀濃度が0.05~0.3ppmと極めて低い値となる。

#### 実施例1

上記対象の中で、銅の電解液中の淨液方法に関して、本発明を具体的に説明する。

上記電解液としては、通常の銅の電解精錬の場合だけでなく、好ましい態様としては、高純度銅を製造するための再電解における電解液である。

またさらには、電気銅を酸性溶液で再溶解した含銅溶液をも含むものである。

電解液としては、例えば銅の濃度は30~60g/l、フリーの硫酸は20~200g/l、銀の濃度は0.02~0.1g/l程度である。

前記の液に、液の主成分である銅を陰極材とし、不活性電極、例えばカーボン、鉛、白金、白金メッキ板等を陽極として挿入し、微弱電流で電解処理し、銀を陰極に析出させることによって脱銀が効率的に行われる。また、両極を金属銅とし、周期的に(日途としては、陽極の1/2から~1/3が溶出する周期)極性を切り換えることによって実質的に銅濃度を変化させることなく、半永久的な使用で効率的な脱銀ができることを見出した。さらに上記の方法において、電解処理時に液

- 4 -

銀0.05mg/l、銅50g/l、遊離硫酸50g/lの含銀硫酸銅水溶液を4l調整した。銀含有量0.1ppm、サイズ4cm×16cm×0.05cm(t)の銅板を2枚挿入し、それぞれ陽極及び陰極とした。陽陰極間に10cm×2cm×0.2cm(t)攪拌翼をセットし200rpmで攪拌を実施しながら0.2Aの直流電流を4.0Hr通電し電解脱銀を実施した。引き続きミリポアフィルターで濾過し、低銀硫酸銅水溶液を得た。銀濃度は0.002mg/lであった。更に、上記低銀硫酸銅水溶液を濃縮し、5水塩の硫酸銅の結晶を得た。結晶中の銀含有量は0.1ppm以下であった。実施例2

銀0.12mg/l、銅50g/l、遊離硝酸1.0g/l含銀硝酸銅水溶液を4l調整した。実施例1同様に脱銀処理を行って、低銀硝酸銅水溶液を得た。銀濃度は0.002mg/lであった。

#### 実施例3

銀0.12mg/l、銅50g/l、遊離硫酸50g/lの含銀硫酸銅水溶液を4l調整した。この液に、実施例1同様電解脱銀処理を行って、低銀硫酸銅

水溶液を得た。銀濃度は0.002mg/ℓであった。

次いで白金メッキチタン板を陽極とし、純チタン板を陰極として、銅の電解採取を行った。得られた電気銅中の銀含有量は0.20ppmであった。

#### 実施例 4

通常の電気銅(99.99% Cu、13ppm Ag)を原料とし隔膜電槽にて、陽極室液を電槽外に導き、電解脱銀、ミリポアフィルターでの濾過を経て、陰極室に供給する方法で、電解脱銀、電解精製とを同時に実施した。陰極にはチタン板を用いた電解脱銀後液すなわち陰極給液の銀濃度は0.002mg/ℓで得られた精製銅中の銀は0.2ppmであった。

#### 比較例

銀0.05mg/ℓ、銅50g/ℓ、遊離硫酸50g/ℓの含銀硫酸銅水溶液を脱銀処理を行わずに他は実施例3同様電解採取を行った。

得られた電気銅中の銀含有量は1.2ppmであった。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明では、含銀銅水溶

液を不溶性陽極と銅陰極の組合せで微弱電流での電解処理で溶存銀濃度を大巾に低下せしめられる。すなわち、含銀量が1ppm以下の金属銅及び又は銅化合物が得られる。更に、両極を金属銅とし周期的に極性を切り換えることによって電極の消耗は実質的にゼロとなる。

いずれの場合も液を攪拌及び又は循環することによって脱銀度合いは大巾となる。

特に高純度銅を得る場合のAgの低減対策の方法として好適である。

特許出願人 日本鋳業株式会社

代理人 弁理士(7569)並川啓志

**DERWENT-ACC-NO:** 1989-050441**DERWENT-WEEK:** 198907*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Electrolytic copper mfr. by  
electrolysing copper soln. contg.  
silver using cathode to  
selectively remove silver

**INVENTOR:** KAWASUMI Y; OGATA T**PATENT-ASSIGNEE:** NIPPON MINING CO[NIHA]**PRIORITY-DATA:** 1987JP-041406 (February 26, 1987)**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 63210291 A	August 31, 1988	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 63210291A	N/A	1987JP- 041406	February 26, 1987

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C25C1/12 20060101

CIPS

C25C1/20 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 63210291 A**BASIC-ABSTRACT:**

A soln. contg. Ag is electrolysed using a cathode made of the main constituent metal of the soln. and an insol. electrode as anode, to selectively remove Ag prior to the main treatment. Opt., the soln. at the electrolytic treatment is stirred or circulated. Opt., both electrodes are made of the main constituent metal of the soln., and the polarity is periodically switched.

USE - Used in pretreatment of soln. to obtain high purity copper for desilvering and collecting Ag.

In an example, an aq. CuSO<sub>4</sub> soln. contg. 0.05 mg/l Ag, 50 g/l Cu, and 50 g/l of free H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was subjected to electrolysis to remove Ag using Cu anode and cathode under applied d.c. of 0.2 A. After 4 hrs. of treatment with stirring, the soln. was filtered off through a millipore filter to give a filtrate contg. Ag as low as 0.002 mg/l, which was concentrated to obtain CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O crystals contg. 0.1 ppm or less Ag.

**TITLE-TERMS:** ELECTROLYTIC COPPER MANUFACTURE  
SOLUTION CONTAIN SILVER CATHODE  
SELECT REMOVE

**DERWENT-CLASS:** M28**CPI-CODES:** M28-A;

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS:** ; 1759U

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1989-022318